

Beitrag zur Kenntnis des Systems $\text{CaO} + \text{SiO}_2$, 3. Mitt.:

Über die Ursachen der erhöhten Reaktionsfähigkeit der
CaO-Komponente*

Von

**Branko S. Brčić, Ljubo Golič, Jernej Jernejčič, Jože Šiftar
und Bogdan Volavšek**

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Ljubljana

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Januar 1962)

Die Systeme $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CaO—Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{SiO}_2\text{—Ca}(\text{OH})_2\text{—Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{SiO}_2\text{—CaO—Ca}(\text{NO}_3)_2$ in verschiedenen Verhältnissen wurden mit Hilfe differentialthermischer, thermogravimetrischer, chemischer und zum Teil röntgenographischer Analysen, sowie durch Messungen der Konsistenzveränderungen in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Aus den beschriebenen Versuchen ist ersichtlich, daß es bei den angeführten Systemen größtenteils schon bei ca. 380°C zumindest zum teilweisen Schmelzen kommt. Vor allem die Schmelze wie auch der naszente Zustand des CaO und die Ofenatmosphäre beeinflussen die Ausbeute an gebundenem SiO_2 .

Wie wir schon veröffentlicht haben^{1, 2, 3}, ist im System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—SiO}_2$ im Temperaturintervall von 400 bis 600°C die Ausbeute an in 2proz. HCl löslichem SiO_2 (im folgenden nach *Jander* und *Hoffmann*⁴ gebundenes SiO_2) bedeutend höher, wenn zum $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zugefügt wird. So erhielten wir z. B. bei 6stdg. Glühdauer des Gemenges

* Teilweise referiert auf dem XVII. IUPAC-Kongreß, München, September 1959.

¹ *B. S. Brčić*, Mh. Chem. **85**, 318 (1954).

² *B. S. Brčić*, Mh. Chem. **85**, 325 (1954).

³ *B. S. Brčić* und Mitarbeiter, C. R. XXX^e Congr. Intern. Chim. Industr. Liège **1**, 869 (1958).

⁴ *W. Jander* und *E. Hoffmann*, Z. angew. Chem. **46**, 76 (1933).

SiO₂ + 2 Ca(OH)₂ bei 575°C nur 4,3% an gebundenem SiO₂, wogegen im System SiO₂—2 Ca(OH)₂—0,2 Ca(NO₃)₂ die Ausbeute schon nach 1 Stde. 80% überstieg¹.

Um zur Aufklärung dieser überraschend hohen Ausbeute im obigen System beizutragen, führten wir eine Reihe Synthesen durch, bei welchen wir nicht nur das Verhältnis Ca(OH)₂:Ca(NO₃)₂, sondern auch die Reaktionszeit, Temperatur und die Ofenatmosphäre variierten. Da bei den verwendeten Temperaturen das Calciumhydroxyd und teilweise auch das Calciumnitrat thermisch in Oxyd zerfällt, unternahmen wir analoge Versuche auch im System SiO₂—CaO—Ca(NO₃)₂. Außerdem führten wir eine Reihe thermischer Untersuchungen mit der CaO-Komponente aus, die an der Umsetzung teilnimmt.

Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe

SiO₂ (aus dem Bergwerk Leskovec bei Novo mesto) wurde durch Mahlung und fraktionierte Sedimentation vorbereitet. Das Produkt ergab 0,56% mit HF nicht flüchtigen Rückstand. Bei den zwei verwendeten Fraktionen wurde der Dispersitätsgrad mikroskopisch nach *Martin* bestimmt. Die Ergebnisse der Dispersitätsanalyse zeigt die Tab. 1.

Tabelle 1. Dispersitätsanalyse des verwendeten SiO₂

Teilchengröße μ	Fraktion I %	Fraktion II %
bis 10,4	4,8	11,5
10,4 — 20,8	56,4	21,6
20,8 — 31,2	32,4	37,2
31,2 — 41,6	6,4	23,0
41,6 — 52,0	0,0	6,7

Im Vergleich zur 1. Mitt.¹ wurden gröbere Fraktionen verwendet, um analytischen Schwierigkeiten auszuweichen.

Ca(OH)₂ zur Analyse (E. Merck, Darmstadt).

CaO gewonnen a) aus Ca(OH)₂ durch 1stdg. Glühen bei 900°C oder b) aus CaCO₃ gefällt p. a. (E. Merck, Darmstadt) im Platintiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht. Dieses CaO wurde für TG und für konsistometrische Messungen verwendet.

Ca(NO₃)₂ wurde durch Entwässerung aus Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O gewonnen, welches bei 120°C im Vak. vortrocknet und anschließend 24 Stdn. im Trockenschrank bei 160°C getrocknet wurde. Im erhaltenen Produkt wurde das Ca bestimmt (24,43%, ber. 24,42%).

Die genau abgewogenen Komponenten wurden jeweils ½ Stde. in der Reibschale gemischt. Das für die TG und konsistometrischen Messungen erforderliche CaO wurde nach dem Verfahren b) derart bereitet, daß stets das für die abgewogene Menge Ca(NO₃)₂ notwendige Quantum Carbonat ausgeglüht wurde. Für die konsistometrischen Messungen bedienten wir uns

in einigen Fällen auch der Naßmischung. Die in destilliertem Wasser gemischten Komponenten wurden in der Trockenpistole bei 170°C und 20 Torr über KOH und P₂O₅ getrocknet.

Die Synthese wurde in einem Porzellan- bzw. Platinschiffchen (Länge 6 cm) vorgenommen, welches in einem einseitig geschlossenen Porzellanrohr (innerer Durchmesser 1,8 cm, Länge 25 cm) in den heißen Ofen gesetzt wurde. Die Schwankungen der Ofentemp. waren $\pm 3^\circ\text{C}$. Zum Schutz gegen die Atmosphäre war die Rohrmündung mit einem Ansatz versehen, durch den CO₂- und H₂O-freie Luft geleitet wurde. Bei Arbeiten in kontrollierter bzw. wechselnder Atmosphäre bedienten wir uns beiderseitig offener Röhren, womit die Durchleitung des gewünschten Gases ermöglicht wurde.

Für DTA stellten wir uns eine Apparatur nach *Lehmann*⁵ (Apparatur P) her, die eigentlich zur Untersuchung von Tonen vorgesehen ist. Es wurden ca. 350 mg der Probe verwendet. Als Vergleichssubstanz diente $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Temperatur wurde in der Probe gemessen. Es wurde mit der Aufheizgeschwindigkeit 10°C/Min. (Handregulierung) erhitzt. Einer solchen Temperaturregelung bedienten wir uns bei allen dynamischen Untersuchungen. Das Gemenge CaO + Ca(NO₃)₂ wurde in den auf 200°C vorerwärmten Block eingefüllt.

Die TG-Messungen wurden mit Hilfe einer Apparatur ausgeführt, bei der auf einer helikoidalen Quarzspirale mit gleichmäßiger Dehnung an einem Quarzfaden und Platindraht eine Platinschale aufgehängt war. Die Einwaage war stets 250 mg. Wir arbeiteten in trockenem Argon bei Atmosphärendruck. Die Aufheizgeschwindigkeit war wieder 10°C/Min. Das zur Temperaturmessung bestimmte eingebaute Thermoelement war mit einem keramischen Schutzrohr versehen. Die Lötstelle des Thermoelements war 30 bis 50 mm von der Probe entfernt. Die Ausdehnungsänderungen der Spirale wurden mit dem Kathetometer verfolgt. In der gleichen Apparatur wurde auch ein Versuch im System CaO-Stickstoffoxyde durchgeführt. Die Apparatur, in welcher sich in trockener, CO₂-freier Luft Ca(OH)₂ befand, wurde auf 635°C erhitzt und evakuiert. Nun wurde die Apparatur, in welcher jetzt CaO vorhanden war, mit Stickstoffoxyden (aus HNO₃ und P₂O₅ erhalten) bis zum Atmosphärendruck gefüllt. Sodann wurde die Vorrichtung langsam abgekühlt, und zwar so lange, bis eine Gewichtszunahme feststellbar war, wonach die Temperatur konstant gehalten wurde.

Temperaturbedingte Konsistenzänderungen wurden mit dem *Höppler*-schen Konsistometer bestimmt, welches derart umgebaut worden war, daß es die Erhitzung der Probe nach festgesetztem Programm ermöglichte. Die Versuche wurden mit ca. 1 g des Gemenges durchgeführt. Der innere Durchmesser des Hohlraumes betrug 10 mm, der Stempeldurchmesser 9,5 oder 4,8 mm. Immer wurde eine Belastung von 250 g angewendet. Die Aufheizgeschwindigkeit war 2,5°C oder 10°C/Min. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement im Heizblock aus rostfreiem Stahl außerhalb der Substanz gemessen. Gesondert wurde der Unterschied zwischen der gemessenen und wirklichen Substanztemperatur festgestellt. Die von der Temperatur bedingte Stempelsenkung wurde vermerkt.

Das Verhalten der Proben während der Erhitzung wurde auch in Glaseprouvetten verfolgt, die in einem gläsernen Röhrenofen erhitzt wurden. Die Temp. wurde mit einem Quecksilberthermometer gemessen, dessen Kugel

⁵ *H. Lehmann, S. S. Das und H. H. Paetsch*, Die Differentialthermoanalyse. 1. Beiheft zur Tonindustrie-Zeitung. Wilhelmshaven-Goslar: Hermann Hübener Verlag, 1954.

sich knapp über der Probe befand, und dessen Faden fast vollständig im Ofen steckte. Sobald sich die Probe auszudehnen begann, wurde das Thermometer entsprechend höher montiert.

Die Analyse des gebundenen und freien SiO_2 wurde nach der Methode von Jander und Hoffmann⁴ ausgeführt. Der Stickstoff wurde nach Devarda⁶, das Nitrit jedoch gesondert nach Abeledo und Kolthoff⁷ ermittelt. Da die Proben nur sehr wenig oder kein $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ enthielten, konnten wir dessen Bestimmung zumeist weglassen.

Schließlich muß darauf hingewiesen werden, daß wir in Anbetracht der Empfindlichkeit der verwendeten Ca-Verbindungen gegen Feuchtigkeit und CO_2 , wo notwendig, die experimentellen Arbeiten mit größter Sorgfalt ausführten, um diese Einflüsse nach Möglichkeit auszuschalten (Trockenbox mit Gummihandschuhen).

Resultate

Der Einfluß verschiedener Faktoren auf den Verlauf der Synthese wird auf Grund analytischer Ergebnisse gezeigt. Es wird betont, daß „ SiO_2 %“ stets den Gehalt an gebundenem SiO_2 in bezug auf das gesamte SiO_2 , „ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zersetzt, %“ jedoch den Gehalt an zersetztem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, gerechnet vom ursprünglich vorhandenem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, bedeutet.

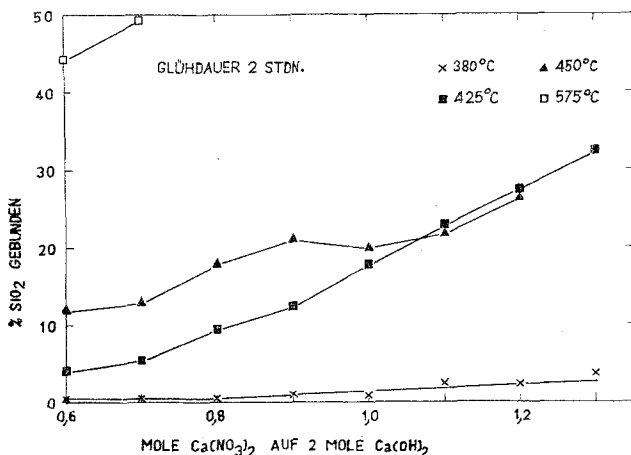


Abb. 1. System $\text{SiO}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Einfluß des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Zusatzes auf die Ausbeute an gebundenem SiO_2 .

Die Abb. 1 zeigt den Einfluß des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Zusatzes zum $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im allgemeinen Schema $\text{SiO}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf die Ausbeute an gebundenem SiO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit (2 Stdn.). Die Abb. 2 stellt denselben Einfluß im

⁶ W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright und J. I. Hoffman, Applied Inorganic Analysis, 2nd Ed., p. 786. New York: Wiley, 1953.

⁷ C. A. Abeledo and I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2896 (1931).

allgemeinen Schema $\text{SiO}_2 + 2\text{CaO} + x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei gleicher Reaktionszeit dar. Mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist es nicht gelungen, Versuche bei höheren Temperaturen und größerem Nitratzusatz auszuführen, weil das Reaktionsprodukt derart geschmolzen war, daß es aus dem Schiffchen nicht entnommen werden konnte. Wir haben deshalb für die Temperatur 575°C nur zwei Angaben.

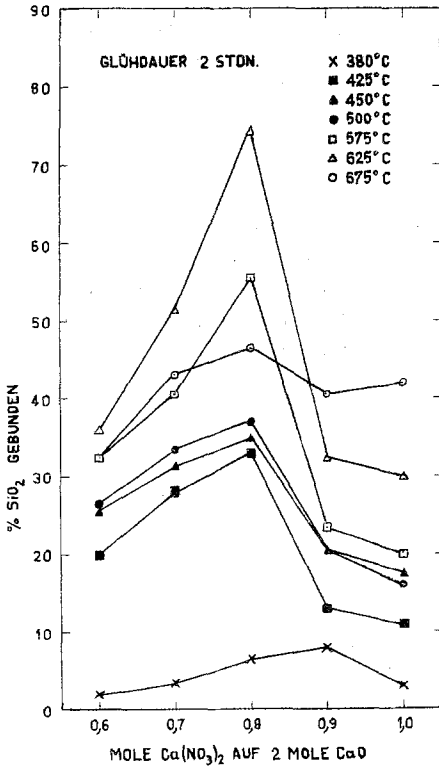


Abb. 2. System $\text{SiO}_2 + 2\text{CaO} + x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Einfluß des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Zusatzes auf die Ausbeute an gebundenem SiO_2 .

auch der Stickstoffanteil in der Nitritform bestimmt. Es wurde festgestellt, daß der Nitrit-Stickstoff symbat mit dem totalen Stickstoffgehalt fällt. Nach 5 Min. befindet sich im Reaktionsprodukt in beiden Fällen 8% des Gesamt-Stickstoffs als Nitrit. Bei den Synthese in einseitig geschlossenen Rohren sinkt der Wert nach 30 Min. auf 6%, nach 2 Stdn. auf 1%. Wenn Luft über die Probe geleitet wurde, konnte man schon nach 30 Min. keinen Nitrit-Stickstoff mehr nachweisen.

Um über den Einfluß der einzelnen Komponenten unseres Systems Klarheit zu schaffen, versuchten wir an Hand von Experimenten nach

Die Abb. 3 zeigt vergleichend die Abhängigkeit der Ausbeute an gebundenem SiO_2 für das System $\text{SiO}_2 + 1,8\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{SiO}_2 + 1,8\text{CaO} + 0,2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ von der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit (2 Stdn.). Für die in den Abb. 1—3 gezeigten Versuche wurde die Fraktion SiO_2 II, für alle übrigen die Fraktion SiO_2 I verwendet.

Aus der Abb. 4 ist die zeitliche Abhängigkeit der Ausbeute an gebundenem SiO_2 im Gemenge $\text{SiO}_2 + 1,8\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei 575°C ersichtlich, wenn die Synthese in einseitig geschlossenen Porzellanrohren und im beiderseitig offenen Rohr, durch welches ein Luftstrom mit der Geschwindigkeit 2 l/Stde. geleitet wurde, ausgeführt worden war. Diese Abb. zeigt auch die zeitliche Abhängigkeit der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Zersetzung in den gleichen Fällen. Bei diesen Versuchen wurde

Hedvall und Olsson⁸ festzustellen, in welchem Maße die Zusammensetzung der Ofenatmosphäre auf die Umsetzung des Quarzes einwirkt. Zu diesem Zwecke leiteten wir über das SiO_2 bei 900° und bei 575°C 2 Stdn. einmal

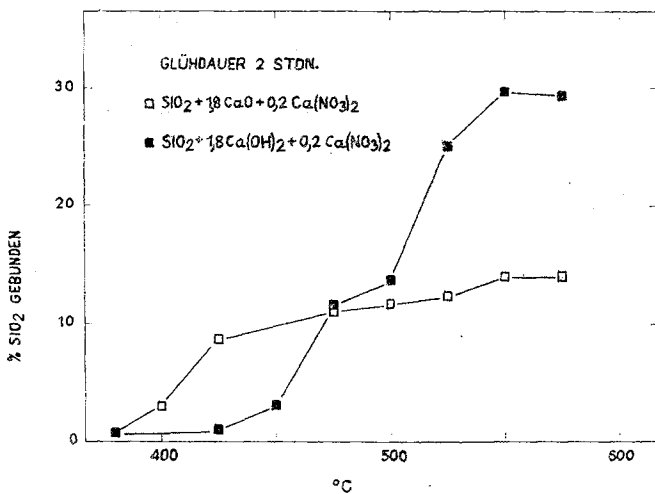


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Ausbeute an gebundenem SiO_2 .

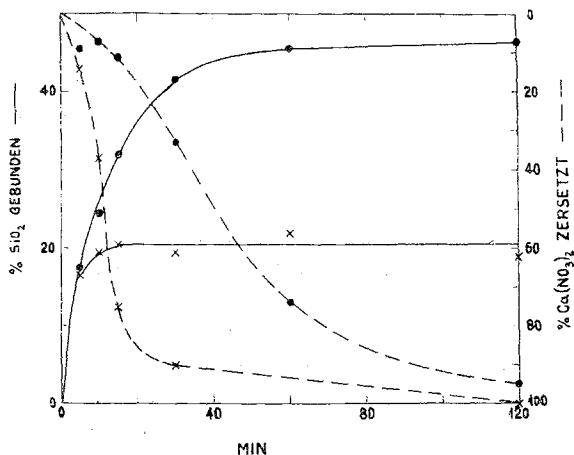


Abb. 4. Zeitliche Abhängigkeit der Ausbeute an gebundenem SiO_2 und der Zersetzung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei der Synthese

● im einseitig geschlossenen Rohr × bei Luftdurchleiten

einen Luftstrom, der durch rauchende HNO_3 geleitet wurde, einmal aber überhitzten Wasserdampf. Aus so vorbehandeltem, wie auch aus nicht vorbehandeltem SiO_2 wurden Gemenge im Verhältnis $\text{SiO}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$

⁸ J. A. Hedvall und K. Olsson, Z. anorg. Chem. **243**, 237 (1940).

bereitet. Nach 1stdg. Glühdauer bei 575, 900, 950 und 1000°C ergab die Synthese in einseitig geschlossenen Porzellanrohren in allen drei Fällen praktisch gleiche Mengen an gebundenem SiO₂.

Wesentlich andere Ergebnisse wurden erzielt, wenn über das Gemenge SiO₂ + 2 Ca(OH)₂ Stickstoffoxyde (aus HNO₃ und P₂O₅ gewonnen) geleitet wurden. Nach 2stdg. Glühdauer bei 575°C betrug die Ausbeute

2,3% an gebundenem SiO₂, wogegen bei sonst gleichen Bedingungen, jedoch ohne Stickstoffoxyde, nur 0,7% SiO₂ gebunden wurden.

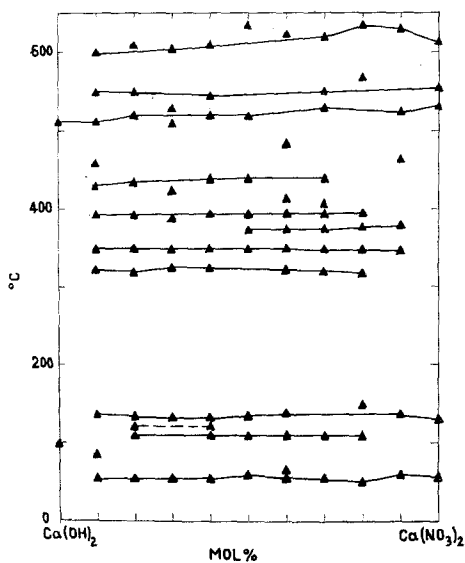


Abb. 5

Abb. 5. System Ca(OH)₂—Ca(NO₃)₂. DTA-Sammeldiagramm (alle Effekte endotherm)

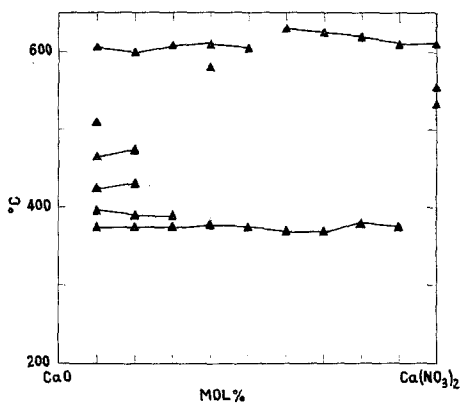


Abb. 6

Abb. 6. System CaO—Ca(NO₃)₂. DTA-Sammeldiagramm (alle Effekte endotherm)

Um die CaO-Komponente näher zu untersuchen, entschlossen wir uns, wie schon erwähnt, die nachstehenden Methoden anzuwenden.

Die Resultate der DTA werden in Gestalt von Sammeldiagrammen gezeigt, auf welchen die Temperaturen der Minima (alle Effekte sind endotherm), von welchen nach der Form der einzelnen Kurven anzunehmen ist, daß sie die Folge der gleichen Erscheinung sind, gegen die Zusammensetzung des Ausgangsgemenges aufgetragen wurden. Die Abb. 5 zeigt das DTA-Sammeldiagramm für das System Ca(OH)₂—Ca(NO₃)₂ und die Abb. 6 das gleiche für das System CaO—Ca(NO₃)₂.

Die Ergebnisse der TGA werden wegen der ungleichen Glühverluste als Prozent der Gesamtausdehnungsänderung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemenge nur für einige Temperaturen (wegen besserer Übersicht) gegeben. Die Resultate für das System Ca(OH)₂—Ca(NO₃)₂ zeigt Abb. 7, wogegen die analogen Ergebnisse für das System CaO—Ca(NO₃)₂ auf Abb. 8 dargestellt sind. Wegen des bei nitratreicheren

Gemengen auftretenden Spritzens war es nicht möglich, die Messungen über das ganze Bereich auszuführen. Aus demselben Grunde ist die Kurve

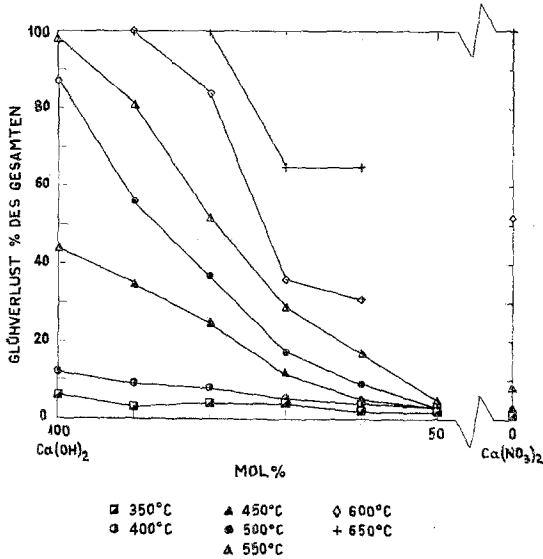


Abb. 7. System Ca(OH)₂-Ca(NO₃)₂. Abhängigkeit des Glühverlustes von der Zusammensetzung (aus TGA-Messungen)

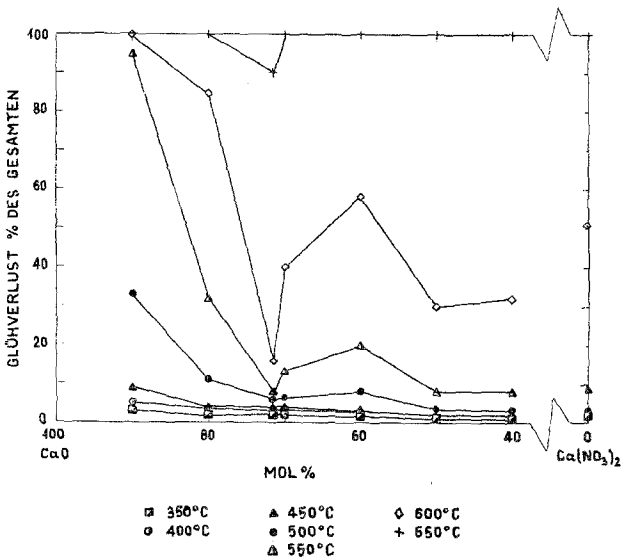


Abb. 8. System CaO-Ca(NO₃)₂. Abhängigkeit des Glühverlustes von der Zusammensetzung (aus TGA-Messungen)

für Ca(NO₃)₂ nur in ihrem ersten Teil richtig (Gesamtglühverlust 76,9%, berechnet 65,8%). Aus der Abb. 7 ist ersichtlich, daß die Kurve im

System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—Ca}(\text{NO}_3)_2$ mit sinkendem Hydroxydgehalt fällt. Mit wachsender Temperatur wird diese Erscheinung noch ausgeprägter. Das System $\text{CaO—Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Abb. 8) verhält sich anders. Bei 71 Mol% CaO ist ein deutliches Zersetzungsminimum feststellbar. Der zeitliche Verlauf der Gewichtszunahme beim CaO in der Atmosphäre von Stickstoffoxyden bei 620°C wird in Abb. 9 gezeigt.

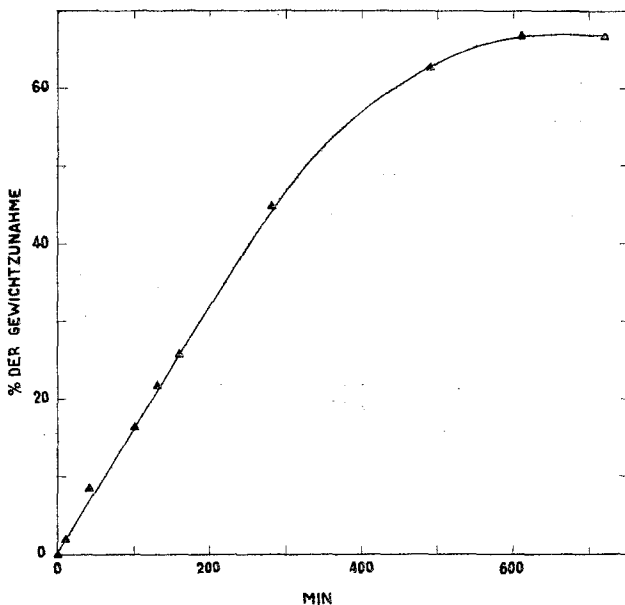


Abb. 9. Zeitlicher Verlauf der Aufnahme von Stickstoffoxyden am CaO

Da bei den konsistometrischen Messungen die Proben nicht mit analytischer Genauigkeit gewogen wurden, insbesondere aber wegen der verschiedenen Schüttdichte der einzelnen Gemenge, werden auch diese Ergebnisse als Prozent der maximal möglichen Stempelsenkung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgemenges nur für einige Temperaturen dargestellt. Für einige Versuche ist der ganze Verlauf der Stempelsenkung wiedergegeben. Aus der Abb. 10 sind die Resultate für das System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei der Aufheizgeschwindigkeit $10^\circ\text{C}/\text{Min}$. (Stempeldurchmesser 9,5 mm) ersichtlich. Die Aufheizgeschwindigkeit $2,5^\circ\text{C}/\text{Min}$. und auch die Naßmischung beeinflussen die Ergebnisse nicht wesentlich. Wie aus Abb. 10 ersichtlich, sind die Stempelsinkkurven im Intervall von 30 bis 60 Mol% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sehr ähnlich, jedoch ist die Senkung in einem Gemenge mit 30 Mol% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ schon bei 380°C am ausdrückvollsten. Die Kurven für 70 und 80 Mol% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zeigen einen Übergang zu dem Obigen, während die Kurven für die Ge-

menge mit 90—97 Mol% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ von den früheren abweichen. Die Kurvenformen für 20 und 10 Mol% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stellen einen Übergang zur Kurve für reines $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dar. Die gleichen Messungen im System $\text{CaO}—\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ führen zu Ergebnissen, die auf Abb. 11 und 12 veran-

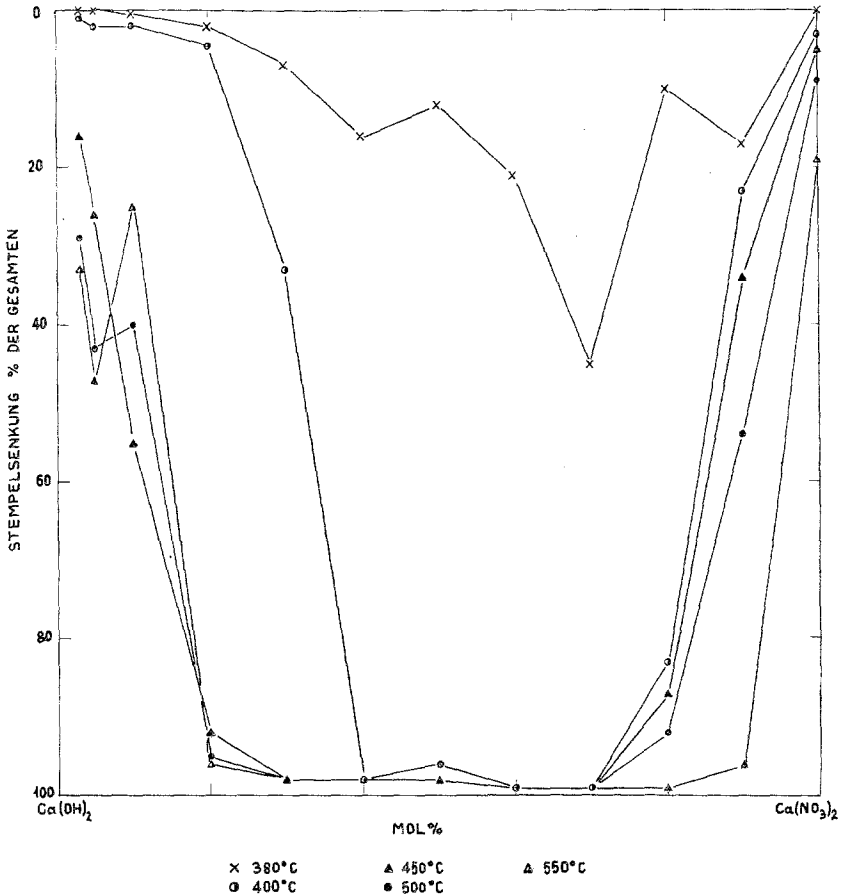


Abb. 10. System $\text{Ca}(\text{OH})_2—\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Abhängigkeit der Stempelsenkung von der Zusammensetzung bei konsistometrischen Messungen

schaulich sind. Abb. 11 zeigt, daß die Kurven, die die Temperaturabhängigkeit der Stempelsenkung wiedergeben, sich nicht mit der Zusammensetzung der Gemenge kontinuierlich verändern, sondern bei einer gegebenen Temperatur für das Gemenge 71 Mol% CaO ein ausgeprägtes Senkungsmaximum zeigen. Ein etwas weniger ausgeprägtes Senkungsmaximum zeigt das Gemenge mit 20 Mol% CaO . Abb. 12 gibt die Temperaturabhängigkeit der Stempelsenkung einiger vorher getemperten Gemenge $\text{CaO} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wieder. Getempert wurde im

Konsistometerblock 10 Min. bei 550°C , sodann auf 200°C abgekühlt und danach mit der Aufheizgeschwindigkeit $10^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ mit einem Stempeldurchmesser 4,8 mm gemessen. Wie aus Abb. 12 hervorgeht, unterscheiden sich die Kurven für die getemperten Gemenge von den nicht getemperten.

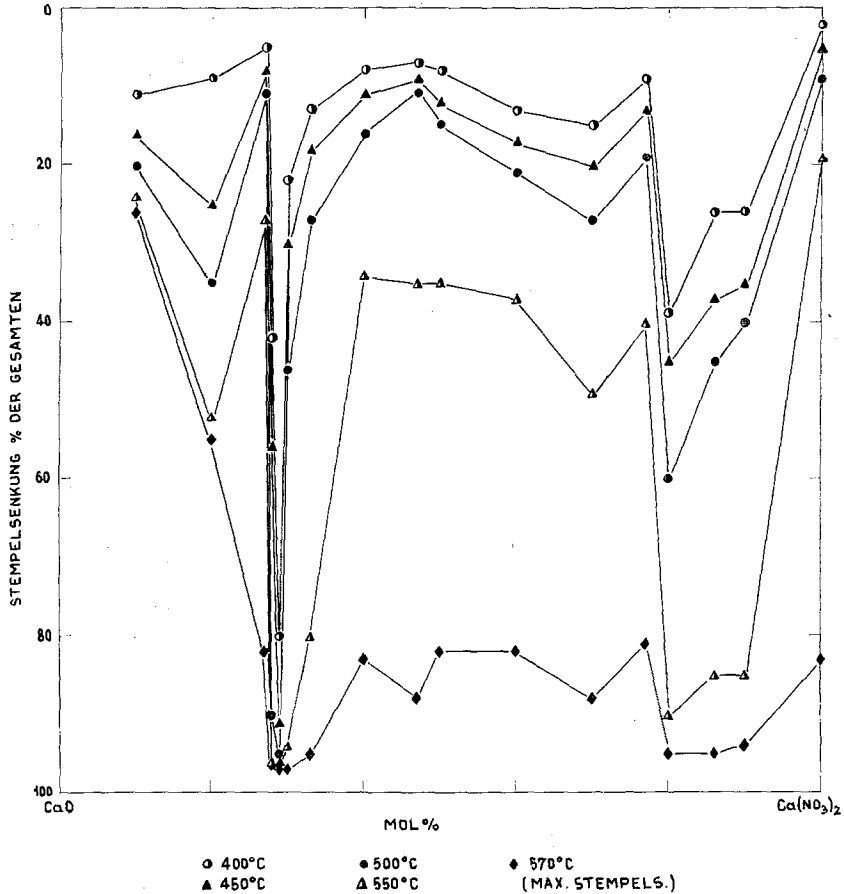


Abb. 11. System $\text{CaO}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Abhängigkeit der Stempelsenkung von der Zusammensetzung bei konsistometrischen Messungen

Die Ergebnisse über die Beobachtung der Proben im System $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei der Erhitzung sind ziemlich subjektiv, doch nach unserer Anschauung immerhin genügend bemerkenswert, um erwähnt zu werden. Die Beobachtungen wurden ausgeführt, um die Beschaffenheit der bei den obigen Versuchen entstehenden Schmelze festzustellen, weiters aber auch, um den der Senkung folgenden Stempelhub beim Gemenge $0,9 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,1 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zu erklären. Leider ist es uns nie gelungen,

eine wirklich klare Schmelze beobachten zu können. Die Trübung ist manchmal dem Überschuß der einen oder anderen Komponente zuzuschreiben, stets jedoch tritt sie als Folge der (zwar geringfügigen) thermischen Zersetzung knapp über dem Schmelzpunkt auf. Die entstehenden Gase bleiben in der Schmelze zurück und verursachen eine Trübung. Der erwähnte Stempelhub ist ebenso auf diese Gasentwicklung wie auf die teigige Konsistenz der Substanz zurückzuführen. Die nun folgende Tab. 2 versucht diese Ergebnisse wiederzugeben.

Um festzustellen, ob im Laufe der oben beschriebenen Umsetzungen auch in den speziellen Systemen Ca(OH)₂—Ca(NO₃)₂ bzw. CaO—Ca(NO₃)₂ neue Verbindungen entstehen, wurden im Nuklearinstitut „Jozef Stefan“ mehrere Debyogramme dieser Systeme oder ihrer Reaktionsprodukte mit SiO₂ aufgenommen. Es ist uns nicht gelungen, an Hand röntgenographischer Untersuchungen die Bildung einer neuen Phase zwischen CaO und Ca(NO₃)₂ bzw. Ca(OH)₂ und Ca(NO₃)₂ festzustellen. Die Debyogramme zeigten nach verschiedenen thermischen Behandlungen immer nur die Linien von CaO, Ca(OH)₂ und Ca(NO₃)₂. In den Systemen mit

SiO₂ konnte nur die Bildung von γ -Ca₂SiO₄ festgestellt werden. Die in unserer 1. Mitt.¹ veröffentlichte Angabe des physik. Instituts SAZU, es sei α -Ca₂SiO₄ anwesend, erwies sich als irrtümlich.

Diskussion

Vor allem ist festzustellen, daß wir es mit vier verschiedenen Systemen zu tun haben, und zwar: CaO—Ca(NO₃)₂, Ca(OH)₂—Ca(NO₃)₂, SiO₂—Ca(OH)₂—Ca(NO₃)₂ und SiO₂—CaO—Ca(NO₃)₂.

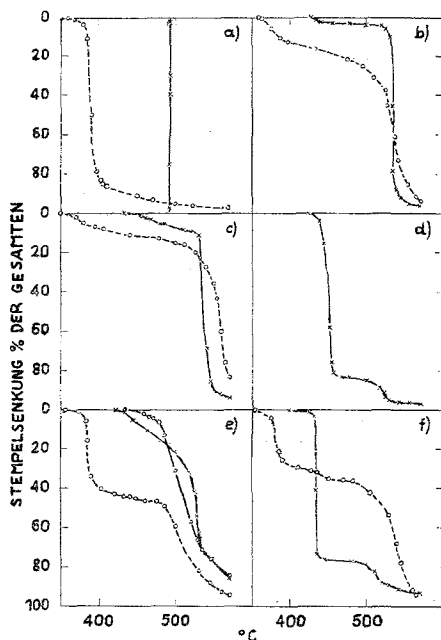


Abb. 12. System CaO—Ca(NO₃)₂. Temperaturabhängigkeit der Stempelsenkung bei konsistometrischen Messungen für verschiedene Zusammensetzungen

- a) 71 Mol % CaO c) 50 Mol % CaO
b) 67 Mol % CaO d) 47 Mol % CaO
e) 20 Mol % CaO
f) 10 Mol % CaO

- — — ○ Stempeldurchmesser 9,5 mm unge-temperiert
○— — — ○ Stempeldurchmesser 9,5 mm ge-temperiert
×— — — × Stempeldurchmesser 4,8 mm ge-temperiert

Außerdem ist zu beachten: Bei einer großen Anzahl der angewandten Methoden waren die Arbeitsbedingungen nicht vollkommen gleich. Das Verhältnis zwischen der Menge und der Oberfläche der untersuchten Substanzen, die Art und Weise der Ausbreitung der Zersetzungsprodukte, die Temperaturmessungen bzw. die Lage des Thermoelementes waren von Methode zu Methode verschieden. Die Systeme ohne SiO_2 waren mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit erhitzt, wo-

Tabelle 2. Beobachtungsergebnisse für das System $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ beim Erhitzen ($^{\circ}\text{C}$)

Beobachtete Erscheinung	Zusammensetzung in Mol% $\text{Ca}(\text{OH})_2$								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Schmelzbeginn	420		390	340	340	340	340	340	340
Bodenschmelze			430	430	380	380		490	490
Trübung der Schmelze						410	380		
Blasenbildung			420	420	415	410	420	420	420
Aufblähungsbeginn	490	380	460						
Ende der Aufblähung	540	500	500						
Volumen nach der Aufblähung im Vergleich zum Anfangsvolumen	5 ×	5 ×	4 ×						

gegen die beiden mit SiO_2 bei verschiedenen konstanten Temperaturen untersucht wurden.

Demgemäß dürfen die erzielten Resultate nur mit Vorsicht verglichen werden. Die Erklärung der beobachteten Erscheinungen wird noch ganz besonders infolge der thermischen Unstabilität einiger Komponenten, besonders bei höheren Temperaturen, erschwert. Man kann demnach über die Resultate nur mehr oder weniger glaubhafte Annahmen vorbringen, die sich leider trotz der zahlreich ausgeführten Versuche nicht ganz objektiv beweisen lassen.

Von allen untersuchten Systemen ist das System CaO — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ thermisch am stabilsten. Aus den Ergebnissen der DTA (Abb. 6) geht hervor, daß bei allen Gemengen dieses Systems um 380°C ein größerer oder kleinerer endothermer Effekt entsteht, welcher bei den Komponenten an sich nicht auftritt. Da nach der TGA (Abb. 8) die thermische Zersetzung in diesem Temperaturbereich minimal, zugleich aber, besonders bei einigen Gemengen, eine deutliche Stempelsenkung im Konsistometer zu beobachten ist, kann gefolgert werden, daß der endotherme Effekt bei 380°C der Bildung einer Schmelze zuzuschreiben ist, die außerdem in einzelnen Fällen klar sichtbar war. Über ein Lösen des bei der Zersetzung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gebildeten CaO in dessen Schmelze berichtete

schon frühzeitig *Schott*⁹, während *Briner* und Mitarbeiter¹⁰ über ein Auftreten teigiger Produkte während der Absorption der Stickstoffoxyde an CaO berichten. Die konsistometrischen Messungen zeigen zwei Senkungsmaxima, die auf das Vorhandensein zweier Eutektika mit der Zusammensetzung um 71 bzw. 20 Mol% CaO schließen lassen. Diese Tatsache läßt vermuten, daß im Bereich zwischen den beiden eutektischen Mischungen eine neue Phase mit höherem Schmelzpunkt auftreten könnte, die röntgenographisch nachzuweisen uns aber bisher noch nicht gelungen ist. Durch Vergleichung TG und konsistometrischer Messungen (Abb. 8 und 11) folgt, daß die thermische Zersetzung des Gemenges bei einer gegebenen Temperatur umso geringer ist, je mehr Schmelze gebildet wird.

Das System Ca(OH)_2 — $\text{Ca(NO}_3)_2$ ist thermisch weniger stabil als das vorher besprochene. Nach den Literaturangaben, die wir nur bestätigen können, zersetzt sich Ca(OH)_2 bereits bei 400°C . Betrachten wir nun die DTA dieses Systems (Abb. 5), sehen wir ein bedeutend reicheres Bild als früher. Im Bereich um 400°C bemerken wir eine größere Anzahl endothermer Effekte, die wir den konsistometrischen Messungen (Abb. 10) gemäß und in Übereinstimmung mit den visuellen Beobachtungen (Tab. 2) teilweise durch gegenseitiges Schmelzen beider Komponenten begründen können. Obgleich die Temperaturen der endothermen Effekte übereinstimmen, bestehen auch hier, je nach der Zusammensetzung der Gemenge, Unterschiede in der Größe der Effekte und zum Teil auch in den Kurvenformen. Nach den konsistometrischen Messungen (Abb. 10) tritt im System Ca(OH)_2 — $\text{Ca(NO}_3)_2$ ein vollkommeneres gegenseitiges Auflösen ein als im früher erwähnten. Unter Berücksichtigung der Beobachtungsergebnisse (Tab. 2) könnte vorausgesetzt werden, daß es sich im System um ein Eutektikum mit etwa 30 Mol% Ca(OH)_2 und mit einem Schmelzpunkt bei rund 380°C handelt. Auf Grund der gleichen Angaben kann auch festgestellt werden, daß das Schmelzen bei Gemengen mit über 80 Mol% Ca(OH)_2 sehr unvollkommen ist.

Der Übergang des Systems Ca(OH)_2 — $\text{Ca(NO}_3)_2$ in das System CaO — $\text{Ca(NO}_3)_2$ muß im ganzen Temperaturintervall berücksichtigt werden. Leider verfügen wir nicht über analytische Angaben für alle Gemenge, jedoch wurde im Gemenge mit 90 Mol% Ca(OH)_2 mittels TG und chemischer Analyse festgestellt, daß sich bei der angewendeten Aufheizgeschwindigkeit und unter Benutzung einer etwas geänderten Vorrichtung bis 500°C 60% Hydroxyd und 1% Nitrat, bis 550°C jedoch 80% Hydroxyd und 15% des ursprünglich vorhandenen Nitrats zersetzen.

⁹ *O. Schott*, Beiträge zur Kenntnis von unorganischen Schmelzverbindungen, S. 78. Braunschweig 1880. Zitiert nach *Gmelin*, Handbuch Anorg. Chem., Calcium, Teil B, 8. Aufl., S. 344. Weinheim/B., 1957.

¹⁰ *E. Briner, J. P. Lugrin* und *R. Monnier*, Helv. chim. Acta **13**, 64 (1930).

Bei der Analyse der im System $\text{SiO}_2\text{—Ca(OH)}_2\text{—Ca(NO}_3)_2$ erzielten Ergebnisse müssen die schon in der Einleitung der Diskussion erwähnten Tatsachen berücksichtigt werden. Auf Abb. 1 sehen wir, daß eine größere Zugabe von $\text{Ca(NO}_3)_2$ die Ausbeute an gebundenem SiO_2 erhöht. Dieser Zusammenhang wird erst bei Temperaturen über 380°C klar ersichtlich. Da die behandelten Gemenge nach dem Verhältnis $\text{Ca(OH)}_2\text{:Ca(NO}_3)_2$ Gemengen mit ca. 80 bis 60 Mol% Ca(OH)_2 entsprechen, in welchen nach den konsistometrischen Messungen (Abb. 10) bei 380°C noch keine wesentlichen Schmelzemengen entstehen, dürfte man diese Erscheinung, unserer Ansicht nach, mit dem Einfluß der Schmelze auf die Reaktivität des Systems erklären. Die in der Abb. 4 gesammelten Resultate zeigen klar die Wirkung der Ofenatmosphäre auf die Ausbeute an gebundenem SiO_2 . Obwohl wir nicht in der Lage sind, alle Momente anzuführen, welche die Ausbeute bei der Synthese beeinflussen, ist nach unserer Ansicht diese Wirkung in erster Linie als derjenige Faktor anzusehen, der das Entstehen und die Dauer der einzelnen Phasen im System bestimmt. Der Einfluß der Stickstoffoxyde ergibt sich eindeutig aus einem Versuch, bei welchem diese Gase 2 Stdn. bei 575°C über das Gemenge $\text{SiO}_2 + 2 \text{Ca(OH)}_2$ geleitet wurden, wobei dreimal mehr gebundenes SiO_2 gewonnen wurde, als in dessen Abwesenheit. Immerhin ist auch diese Ausbeute rund zehnmal geringer als z. B. beim Gemenge $\text{SiO}_2 + 1,8 \text{Ca(OH)}_2 + 0,2 \text{Ca(NO}_3)_2$ in gleicher Zeit und bei gleicher Temperatur.

Wir möchten die Ergebnisse, die wir auf der Thermowaage mit CaO und Stickstoffoxyden (Abb. 9) erlangten, nicht unerwähnt lassen, obwohl sich unsere Arbeiten erst im Anfangsstadium befinden. Als einer von uns die These aufgestellt hatte², daß man einen der Faktoren, die die Menge des gebundenen SiO_2 beeinflussen, durch den *Hüttigschen*¹¹ Begriff „Saugwirkung durch chemische Affinität“ am besten beschreiben könnte, war er der Meinung, daß die $\text{Ca(NO}_3)_2$ -Zersetzungsprodukte das Verhalten des CaO bzw. Ca(OH)_2 mitbeeinflussen.

Im System $\text{SiO}_2\text{—CaO—Ca(NO}_3)_2$ waren die ausgeführten Versuche weniger zahlreich als im System mit Ca(OH)_2 , doch kommt man bei beiden zu ähnlichen Schlußfolgerungen. Wie aus der Abb. 2 ersichtlich ist, beeinflußt auch in diesem System die Anwesenheit von $\text{Ca(NO}_3)_2$ die Ausbeute an gebundenem SiO_2 , was noch besonders beim Gemenge $\text{SiO}_2 + 2 \text{CaO} + 0,8 \text{Ca(NO}_3)_2$ zum Ausdruck kommt. Das Verhältnis $\text{CaO}:\text{Ca(NO}_3)_2$ in diesem Gemenge ist nämlich sehr nahe 71 Mol% CaO . Ein solches Gemenge ergibt aber nach konsistometrischen Messungen (Abb. 11) eine maximale Stempelsenkung. Sodann weisen diese Angaben darauf hin, daß auch in diesem System die vorhandene Schmelze die Ausbeute an gebundenem SiO_2 beeinflusst.

¹¹ G. F. Hüttig im Handbuch der Katalyse, Bd. VI, S. 567. Wien, 1943.

Wenn wir die Ausbeute an gebundenem SiO₂ in den Systemen SiO₂ + 1,8 Ca(OH)₂ + 0,2 Ca(NO₃)₂ und SiO₂ + 1,8 CaO + 0,2 Ca(NO₃)₂ bei verschiedenen Temperaturen und 2stdg. Reaktionszeit vergleichen (Abb. 3), sehen wir, daß sich die Kurven bei 475°C schneiden, und daß über dieser Temperatur die Ausbeute an gebundenem SiO₂ im Hydroxydsystem höher ist. Diese Erscheinung ließe sich leichter verständlich machen, wenn außer dem Einfluß der Schmelze auch der Zustand des im System entstehenden CaO berücksichtigt wird. Es ist ja bekannt, daß die Bedingungen, unter welchen das CaO entsteht, dessen Eigenschaften stark beeinflussen¹². Der Anteil einzelner Faktoren daran ist jedoch noch genauer zu untersuchen.

¹² Z. B. D. R. Glasson, J. Chem. Soc. [London] 1956, 1506.